

# 本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月13日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-112290

出 願 人 Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 4月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

JSR8697

【提出日】

平成12年 4月13日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO8L 83/00

C01G 23/047

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアー

ル株式会社内

【氏名】

金森 太郎

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアー

ル株式会社内

【氏名】

本田 美和

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアー

ル株式会社内

【氏名】

橋口 裕一

【特許出願人】

【識別番号】

000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】

100085224

【弁理士】

【氏名又は名称】

白井 重隆

【電話番号】

03-3580-5908

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

009564

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)下記一般式(1)

 $(R^1)_n$  Si  $(OR^2)_{4-n}$  ···· (1)

(式中、 $R^1$  は2個存在するときは同一または異なり、炭素数  $1 \sim 8$  の 1 価の有機基を示し、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数  $1 \sim 5$  のアルキル基または炭素数  $1 \sim 6$  のアシル基を示し、n は  $0 \sim 2$  の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物から選ばれた少なくとも 1 種、

- (b) SiO結合を有し、重量平均分子量が300~100,000のオルガノシロキサンオリゴマー
- (c)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体、
  - (d) 光触媒、ならびに
- (e-1)20℃における表面張力が260μN/cm以下である有機溶剤を含有することを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 (b)成分が、-(RO)p-(R'O)q-R''(式中、RおよびR'は、同一または異なり、炭素数 $1\sim5$ のアルキル基を示し、R"は水素原子または炭素数 $1\sim5$ のアルキル基を示し、pおよびqは、p+qの値が $2\sim3$ 0となる数である)で表される基を有し、かつ加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 (d) / p H 3 ~ 9 である光触媒水分散体、および

- (e) 20℃における表面張力が260μN/c mを超える有機溶剤の含有割合が全有機溶剤中20重量%以下である有機溶剤の存在下で
  - (a) 下記一般式(1)

 $(R^1)_n$  Si  $(OR^2)_{4-n}$  ···· (1)

(式中、 $R^1$  は 2 個存在するときは同一または異なり、炭素数  $1 \sim 8$  の 1 価の有機基を示し、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数  $1 \sim 5$  のアルキル基または炭素数

 $1 \sim 6$  のアシル基を示し、n は  $0 \sim 2$  の整数である)で表されるオルガノシラン

- (b) SiO結合を有し、重量平均分子量が300~100,000のオルガ ノシロキサンオリゴマー、ならびに
- (c)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体

から選ばれる少なくとも1種を加水分解・縮合させることを特徴とする、コーティング組成物の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

# 【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒の分散性と組成物の保存安定性に優れ、得られる塗膜の耐久性や密着性に優れた、光触媒機能を有するコーティング組成物に関する。

[0002]

# 【従来の技術】

近年、耐候性、耐汚染性、耐薬品性に優れ、しかも硬度の高い塗膜を形成させることのできるコーティング組成物が求められており、さらに今後は汎用性の高いものが求められる。これまでには、シリル基含有ビニル系樹脂とオルガノシラン化合物からなる組成物として、特開平01-69673号公報や特開平01-69674号公報があるが、いずれも、基材が限定されている。また、特開平04-108172号公報や特開平04-117473号公報などがあるが、いずれも、対象基材は広いが、具体的な塗装仕様については述べられていない。

[0003]

一方、オルガノシラン系コーティング材は、耐候(光)性、耐汚染性などに優れたメンテナンスフリーのコーティング材として技術開発が進められている。このようなオルガノシラン系コーティング材に対する要求性能はますます厳しくなっており、近年では、塗膜外観、密着性、耐候性、耐熱性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐絶縁性、耐摩耗性、耐汚染性などに優れ、硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング材が求められている。

# [0004]

特に、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められており、例えば、親水性物質や水溶性物質を添加する方法が提案されている。しかし、このような方法では、親水性物質や水溶性物質が次第に光により劣化したり、水により洗い流されたりして、塗膜表面の親水性を充分なレベルに長期にわたり持続することが困難である。

# [0005]

また近年、光触媒成分を配合したコーティング組成物が数多く提案されており、その例として、チタン酸化物、加水分解性ケイ素化合物(アルキルシリケートまたはハロゲン化ケイ素)の加水分解物、および溶媒(水またはアルコール)からなる光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物(特開平8-164334号公報)、少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、少なくとも2個のアルコキシ基を有するチタン化合物またはジルコニウム化合物、およびグアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサンで処理された酸化チタンなどの親水性無機粉末からなる、抗菌・防力ビ性を付与するための表面処理組成物(特開平8-176527号公報)のほか、テトラアルコキシシラン20~200重量部、トリアルコキシシラン100重量部およびジアルコキシシラン0~60重量部を原料とし、該原料から調製されるポリスチレン換算重量平均分子量が900以上の無機塗料と光触媒機能を有する粉末との混合液から得られる塗膜を酸またはアルカリで処理する無機塗膜の形成方法(特開平8-259891号公報)などが知られている。

#### [0006]

しかしながら、これらの塗膜形成用の組成物や混合液は、本質的に光触媒成分あるいはグアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサン成分に基づく抗菌・防カビ、脱臭や有害物質の分解を意図したものであり、これらの作用に加えて、オルガノシラン系コーティング材に求められる硬度、密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐汚染性などを含めた塗膜性能が総合的に検討されてはいない。

[0007]

一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコーティング組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコーン変性アクリル樹脂を配合した組成物(特開昭60-135465号公報)、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(特開昭64-1769号公報)、オルガノシランの縮合物、コロイド状アルミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配成した組成物(米国特許第4,904,721号明細書)などが提案されている。

# [0008]

しかしながら、上記特開昭60-135465号公報および米国特許第4,9 04,721号明細書に記載されている組成物から得られる塗膜は、長時間の紫 外線照射により光沢が低下するという欠点がある。また、上記特開昭64-17 69号公報に記載されている組成物は、保存安定性が充分ではなく、固形分濃度 を高くすると、短期間でゲル化し易いという問題を有している。

# [0009]

さらに、本願特許出願人は、既にオルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物、加水分解性および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するビニル系樹脂、金属キレート化合物ならびにβージケトン類および/またはβーケトエステル類を含有するコーティング組成物(特開平5ー345877号公報)を提案しており、該組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている上記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能についても、さらなる改善が求められている。

# [0010]

さらに、特開平9-227161号公報には、フィルム基材の表面に、実質的に透明な光触媒性酸化物粒子を含有する表面層を備えたセルフクリーニング性フィルムが提案されているが、フイルムが光触媒作用により劣化し、長期耐久性に問題が発生する場合がある。また、特開平9-313887号公報には、表面に光触媒層を設けた裏面に接着剤を塗布することにより、機器、部材などに貼付して光触媒機能を持たせた光触媒シートが提案されているが、同様にシートが光触

媒作用により劣化し、長期耐久性に問題が発生する場合がある。

# [0011]

一方、コーティング組成物に分散して用いられる光触媒(二酸化チタン)が水分散体の場合、強酸性の水分散体は非常に安定であるため、比較的疎水性の高いアルコール(iープロピルアルコール、iーブチルアルコールなど)に容易に分散するが、得られる組成物の製造時や塗工時の機械などに対する腐食性や、環境への安全性などに問題がある。しかし、これらの問題を考慮してpH3~9の水系二酸化チタンを用いると、上記の疎水性アルコールに対して分散性が悪いという問題点がある。この点を解消するため、pH3~9の水系二酸化チタンを安定化できる溶剤、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテルなどの溶剤を用いると、この溶剤は、表面張力が高いため、中間層などの下塗り層や基材上で、組成物の「ハジキ現象」がみられる場合がある。

([0012]

# 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、iープロピルアルコールなどの疎水性の高いアルコールに対しても光触媒の分散性が良好で、また得られる組成物の保存安定性が良好であり、さらに得られる塗膜の耐久性や、密着性に優れた、光触媒機能を有するコーティング組成物を提供することにある。

[0013]

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a)下記一般式(1)

$$(R^1)_n$$
 Si  $(OR^2)_{4-n}$  ···· (1)

(式中、 $R^1$  は2個存在するときは同一または異なり、炭素数  $1 \sim 8$  の 1 価の有機基を示し、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数  $1 \sim 5$  のアルキル基または炭素数  $1 \sim 6$  のアシル基を示し、n は  $0 \sim 2$  の整数である)で表されるオルガノシラン、および該オルガノシランの加水分解物から選ばれた少なくとも 1 種(以下「(a)成分」ともいう)、

(b) SiO結合を有し、重量平均分子量が300~100,000のオルガ ノシロキサンオリゴマー(以下「(b)成分」ともいう)

- (c)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体(以下「(c)成分」または「(c)シリル基含有重合体」ともいう)、
  - (d) 光触媒(以下「(d) 成分」ともいう)、ならびに
- (e-1) 20℃における表面張力が260μN/cm以下である有機溶剤(以下「(e-1)成分」ともいう)

を含有することを特徴とするコーティング組成物に関する。

また、本発明は、上記(b)成分が、-(RO)p-(R'O)q-R''(式中、RおよびR'は、同一または異なり、炭素数 $1\sim5$ のアルキル基を示し、R'は水素原子または炭素数 $1\sim5$ のアルキル基を示し、pおよびqは、p+qの値が $2\sim3$ 0となる数である)で表される基を有し、かつ加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有するコーティング用組成物に関する。

次に、本発明は、(d)' p Hが  $3\sim 9$  である光触媒の水分散体、および(e) 20 C における表面張力が  $260 \mu$  N / c m を超える有機溶剤が 20 重量%以下である有機溶剤(以下「(e) 成分」ともいう)存在下で、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分から選ばれる少なくとも 1 種を加水分解・縮合させることを特徴とする、コーティング組成物の製造方法に関する。

[0014]

【発明の実施の形態】

#### コーティング組成物

本発明のコーティング組成物を構成要件別に説明する。

- (a) 成分;
- (a) 成分は、上記一般式(1) で表されるオルガノシラン(以下「オルガノー・シラン(1)」という)、およびオルガノシラン(1)の加水分解物、から選択された少なくとも1種であり、本発明の組成物中においては結合剤としての働きをするものである。すなわち、(a) 成分は、これら2種のうちの1種だけでもよいし、2種類すべてを含んだ混合物であってもよい。

ここで、上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、オルガノシラン(1)に

2~4個含まれるOR<sup>2</sup> 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記加水分解物は、その一部が縮合されたものであってもよい。

上記のように(a)成分として、オルガノシラン(1)を加水分解物として使用する場合は、予め加水分解させて(a)成分として使用することもできるが、残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン(1)を加水分解させて、(a)成分とすることが好ましい。

特に、後記するように、オルガノシラン(1)を、上記(b)~(e)成分の 存在下に、加水分解・縮合することが好ましい。

本発明において、(a)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

# [0015]

一般式(1)において、R<sup>1</sup>の炭素数1~8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基;アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基;ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

#### [0016]

 $R^1$  の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる $R^1$  の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。

一般式(1)中に、 $R^{\perp}$  が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよ

٧١<sub>a</sub>

# [0017]

一般式(1)中に複数個存在する $R^2$ は、相互に同一でも異なってもよい。

[0018]

このようなオルガノシラン(1)の具体例としては、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン 、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシランなどのテトラア ルコキシシラン類;

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシ ラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロ ピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリ エトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラ ン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘプチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメ トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン 、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニル トリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロ ピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラ ン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピ ルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキ シエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシ シラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピル トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカ

8

プトプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - ピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - (メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類;

#### [0019]

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジーn-プロピルジメトキシシラン、ジーi-プロピルジエトキシシラン、ジーi-プロピルジエトキシシラン、ジーn-プロピルジエトキシシラン、ジーn-プチルジメトキシシラン、ジーn-プチルジエトキシシラン、ジーn-ペンチルジメトキシシラン、ジーn-ペンチルジエトキシシラン、ジーn-ペンチルジメトキシシラン、ジーn-ペンチルジエトキシシラン、ジーn-ペプチルジメトキシシラン、ジーn-ペプチルジメトキシシラン、ジーn-ペプチルジメトキシシラン、ジーn-オクチルジメトキシシラン、ジーn-オクチルジエトキシシラン、ジーn-3カロヘキシルジメトキシシラン、ジーn-3カロヘキシルジメトキシシラン、ジーn-3カロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

#### [0020]

これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、 また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルト リエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジスチ ルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

# [0021]

本発明において、オルガノシラン(1)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40~95モル%とジアルコキシシラ

ン60~5モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

[0022]

# (b) 成分;

(b) 成分はSi〇結合を有し、重量平均分子量が300~100,000のシロキサンオリゴマーであり、単独で使用しても2種以上の混合物であってもよい。(b) 成分の製法は、特に規定はないが、主にクロロシランの縮合物あるいはアルコキシシランの縮合物が好ましい。上記シロキサンオリゴマーにおいて、シロキサンの末端官能基は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1~15の有機基〔例えば、アルキル基、アシル基、アルコキシル基、アルコキシシリル基、ビニル基、アリル基、アセトキシル基、アセトキシシリル基、シクロアルキル基、フェニル基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基〕のほか、一(RO)p-(R′O)g-R″(式中、RおよびR′は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基を示し、R″は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、R″は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、R″は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、pおよびgは、p+gの値が2~30の数である)で表される基である。これらの基は、部分的に加水分解・縮合したものであってもよく、置換誘導体であってもよい。

[0023]

上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素などが挙げられる。

また、炭素数1~15のアルキル基としては、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、iーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーヘキシル基、nーヘプチル基、nーオクチル基、nーノニル基、nーデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられ、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基などが挙げられ、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アルコキシリル基としては、メトキシシリル基、プロポキシシ

リル基、ブトキシシリル基などが挙げられる。

- (RO) p- (R'O) q-R"で表される基は、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)基などのポリオキシアルキレン基である。(b)成分がこのような末端官能基を有することにより、(a)成分と(b)成分との共縮合物が親水性となるほか、ポリオキシアルキレン基の部分が(d)成分に吸着しやすいため、(d)成分の分散安定性が向上する。

#### [0024]

上記置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基、ケトエステル基などを挙げることができる。

# [0025]

(b)成分の重量平均分子量(以下「Mw」ともいう)は、300~100,000、特に好ましくは600~50,000である。300未満では、得られる塗膜の柔軟性が不足し、一方、100,000を超えると、得られるコーティング組成物が保存安定性に乏しいものとなるため、好ましくない。

また、(b)成分としては、Mwの異なる2種のオリゴマーを混合して用いてもよく、例えば、 $Mw=400\sim2$ , 800のオリゴマーと、Mw=3, 000  $\sim50$ , 000のオリゴマーとを混合して用いても良い。

#### [0026]

(b) 成分の市販品には、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン(株) 製のシリコンレジン、信越化学工業(株) 製のシリコンレジン、ダウコーニング・アジア(株) 製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ(株) 製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

本発明において、(b)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0027]

(a) 成分と(b) 成分との使用割合は、(a) 成分  $5\sim95$  重量%、好ましくは  $10\sim90$  重量%、(b) 成分  $5\sim95$  重量%、好ましくは  $10\sim90$  重量% (ただし、(a) + (b) = 100 重量%] である。(a) 成分が 5 重量%未満では、得られるコーティング組成物が硬化性に乏しいものとなる場合があり、一方、95 重量%を超えると、耐クラック性が低下する場合がある。

[0028]

なお、本発明の組成物において、(b)成分は、通常、上記の(a)成分とともに、共・加水分解、縮合される。

この場合、オルガノシラン(1)や(b)成分の加水分解・縮合に用いられる水の使用量は、オルガノシラン(1)および(b)成分の合計1モルに対して、通常、0.3モル以上、好ましくは、0.4~2モル程度である。また、(d)成分として光触媒の水分散体を用いる場合には、当該水分散体中に存在する水を、オルガノシラン(1)や(b)成分の加水分解に用いることができる。

この際の加水分解・縮合反応、すなわち本発明の組成物の調製時における反応は、温度 $30\sim80$ °C、好ましくは $40\sim70$ °C、反応時間 $0.5\sim10$ 時間、好ましくは $1\sim7$ 時間程度である。

また、本発明の組成物において、(a)成分と(b)成分とが共加水分解・縮合した場合の共加水分解縮合物(加水分解物および/またはその縮合物)の重量平均分子量は、通常、500~100,000、好ましくは、600~80,000程度である。

[0029]

- (c)シリル基含有重合体;
- (c)成分は、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基(以下「特定シリル基」という)を、好ましくは重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体からなる。

本発明の組成物において、(c)シリル基含有重合体は、塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が上記(a)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらす成分である。

(c)成分におけるケイ素原子の含有量は、(c)成分全体に対して、通常、

0.001~20重量%、好ましくは0.01~15重量%である。好ましい特定シリル基は、下記一般式(2)で表される基である。

$$(R^3)_{3-i}$$
 $\vdots$ 
 $\vdots$ 
 $\vdots$ 

(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシル基、アセトキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシル基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、 $R^3$  は水素原子、炭素数  $1\sim 1$ 0のアルキル基または炭素数  $1\sim 1$ 0のアラルキル基を示し、iは  $1\sim 3$ の整数である。)

[0031]

- (c)成分は、例えば、下記(イ)や(口)などの方法により、製造することができる。
- (イ)上記一般式(2)に対応するヒドロシラン化合物(以下「ヒドロシラン 化合物(イ)」という)を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体(以下 「不飽和ビニル系重合体」という)中の該炭素-炭素二重結合に付加反応させる 方法。

(口)下記一般式(3)

$$(R^3)_{3-i}$$

$$R^4 - Si - X_i$$

〔式中、X,  $R^3$ , iは一般式(2)におけるそれぞれX,  $R^3$ , iと同義であり、 $R^4$  は重合性二重結合を有する有機基を示す〕で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物(G)」という)と、他のビニル系単量体とを共重合する方法。

[0033]

上記(イ)の方法に使用されるヒドロシラン化合物(イ)としては、例えば、 メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロ ゲン化シラン類;メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類;メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシシランなどのアミノキシシラン類などを挙げることができる。

これらのヒドロシラン化合物(イ)は、単独でまたは2種以上を混合して使用 することができる。

[0034]

また、上記(イ)の方法に使用される不飽和ビニル系重合体は、水酸基を有する重合体以外であれば特に限定されず、例えば、下記(イー1)や(イー2)の方法あるいはこれらの組み合わせなどによって製造することができる。

(イ-1)官能基(以下「官能基(α)」という)を有するビニル系単量体を (共)重合したのち、該(共)重合体中の官能基(α)に、該官能基(α)と反 応しうる官能基(以下「官能基(β)」という)と炭素・炭素二重結合とを有す る不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の側鎖に炭素ー炭素二重 結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法。

[0035]

(A-2) 官能基  $(\alpha)$  を有するラジカル重合開始剤(例えば、4,4-アゾビス-4-シアノ吉草酸など)を使用し、あるいは、ラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に官能基  $(\alpha)$  を有する化合物(例えば、4,4-アゾビス-4-シアノ吉草酸とジチオグリコール酸など)を使用して、ビニル系単量体を(共)重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する官能基  $(\alpha)$  を有する(共)重合体を合成したのち、該(共)重合体中の官能基  $(\alpha)$  に、官能基  $(\beta)$  と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素ー炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法。

[0036]

(4-1) および (4-2) の方法における官能基  $(\alpha)$  と官能基  $(\beta)$  との

反応の例としては、カルボキシル基と水酸基とのエステル化反応、カルボン酸無水物基と水酸基との開環エステル化反応、カルボキシル基とエポキシ基との開環エステル化反応、カルボキシル基とアミノ基とのアミド化反応、カルボン酸無水物基とアミノ基との開環アミド化反応、エポキシ基とアミノ基との開環付加反応、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応や、これらの反応の組み合わせなどを挙げることができる。

# [0037]

官能基(α)を有するビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸 、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸;無 水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物;2-ヒドロキシ エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 3ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、Nーメチロール(メタ)アクリ ルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニル系単量 体;2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アク リレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルビニル エーテルなどのアミノ基含有ビニル系単量体;1,1,1-トリメチルアミン( メタ)アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド 、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリル アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1ージメチルー1ー(2′ーヒドロキシー 2′ーフェノキシプロピル) アミン(メタ) アクリルイミドなどのアミンイミド 基含有ビニル系単量体;グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエ ーテルなどのエポキシ基含有ビニル系単量体などを挙げることができる。

これらの官能基(α)を有するビニル系単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。--

[0038]

官能基(α)を有するビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、

**(イ)スチレン、α-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチ** 

レン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、4-クロロスチレン、4-クロロー3-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体:

[0039]

(ロ)メチル(メタ)アクリレート、 エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、nーブチル(メタ)アクリレート、iーブチル(メタ)アクリレート、iーブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、iーアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2ーエチルヘキシル(メタ)アクリレート、nーオクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの(メタ)アクリレート化合物;

[0040]

(ハ)ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、 テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、 ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、 ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能件単量体:

[0041]

- \_(二) (メタ) アクリルアミド、Nーメチロール (メタ) アクリルアミド、Nーメトキシメチル (メタ) アクリルアミド、Nーブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N・ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'ーメチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物;
  - (ホ) 塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステルなどのビニル化合

物;

(へ) 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル-1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル-1, 3 - ブタジエン、2 - ネオペンチル-1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ-1, 3 - ブタジエン、2 - シアノ-1, 3 - ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役へキサジエンなどの脂肪族共役ジエン;

[0042]

- (ト) アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物
- (チ)トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有単量体;
- (リ) 4-( +
- (ヌ) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシー4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-(アクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンなどの紫外線吸収モノマー;そのほかジカプロラクトンなどが挙げられる。

これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

[0043]

官能基(β)と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物としては、例えば、官能基(α)を有するビニル系単量体と同様のビニル系単量体や、上記水酸基含有ビニル系単量体とジイソシアネート化合物とを等モルで反応させることにより得られるイソシアネート基含有不飽和化合物などを挙げることができる。

[0044]

また、上記(ロ)の方法に使用される不飽和シラン化合物(ロ)の具体例とし

```
ては、
CH_2 = CHSi (CH_3) (OCH_3)_2
CH_2 = CHSi (OCH_3)_3,
CH_2 = CHSi (CH_3) Cl_2, CH_2 = CHSiCl_3,
CH_2 = CHCOO(CH_2)_2 Si(CH_3)(OCH_3)_2,
CH_2 = CHCOO(CH_2)_2 Si(OCH_3)_3
CH_2 = CHCOO(CH_2)_3 Si(CH_3)(OCH_3)_2.
CH_2 = CHCOO(CH_2)_3 Si(OCH_3)_3
CH_2 = CHCOO(CH_2)_2 Si(CH_3)Cl_2
CH_2 = CHCOO(CH_2)_2 SiCl_3,
CH_2 = CHCOO(CH_2)_3 Si(CH_3)Cl_2
CH_2 = CHCOO(CH_2)_3 SiCl_3
CH_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_2 Si (CH_3) (OCH_3)_2
CH_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_2 Si (OCH_3)_3
CH_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_3 Si (CH_3) (OCH_3)_2
CH_{2} = C (CH_{3}) COO (CH_{2})_{3} Si (OCH_{3})_{3}
CH_{2} = C (CH_{3}) COO (CH_{2})_{2} Si (CH_{3}) Cl_{2}
CH_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_2 SiCl_3.
CH_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_3 Si (CH_3) Cl_2.
CH_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_3 SiCl_3,
     [0045]
【化1】
```

$$C H_{2} = C H - C H_{2} - O - C$$

$$(C H_{3} O)_{2} S i (C H_{2})_{3} - O - C$$

$$C H_{3} O + C H_{3} O$$

【化2】

$$C H_2 = C H - C H_2 - O - C$$

(C H<sub>3</sub> O) <sub>3</sub> S i (C H<sub>2</sub>) <sub>3</sub> - O - C

0

【化3】

$$C H_{2} = C H - C H_{2} - O - C$$

$$C I_{2} S i (C H_{2})_{3} - O - C$$

$$C H_{3}$$

【化4】

$$C H_2 = C H - C H_2 - O - C$$
 $C I_3 S i (C H_2)_3 - O - C$ 

[0046]

を挙げることができる。

これらは、-1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

また、不飽和シラン化合物(ロ)と共重合させる他のビニル系単量体としては、例えば、上記(イー1)の方法について例示した官能基(α)を有するビニル系単量体や他のビニル系単量体などの1種以上を挙げることができる。

[0047]

また、(c)成分の他の例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シ リル基含有ポリエステル樹脂などを挙げることができる。

上記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ 樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂 、脂肪族ポリグリシジルエーテル、脂肪族ポリグリシジルエステルなどのエポキ シ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、ビニルシラン 類、カルボキシシラン類、、グリシジルシラン類などを反応させることにより製 造することができる。

また、上記特定シリル基含有ポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカルボキシル基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。

# [0048]

(c) 成分のMwは、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは4,000~50,000である。

本発明の組成物における(c)成分の使用量は、(a)成分および(b)成分の完全加水分解縮合物の合計量を100重量部とした場合、通常、2~900重量部、好ましくは、10~400重量部、さらに好ましくは、20~200重量部である。この場合、(c)成分の使用量が2重量部未満では、得られる塗膜が耐アルカリ性に劣るものとなる場合があり、一方、900重量部を超えると、塗膜の長期耐候性が低下する傾向がある。

なお、上記完全加水分解縮合物とは、(a)成分および(b)成分のR<sup>2</sup> O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造になったものをいう。

#### 

上記(c)成分を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、もしくは、単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採

用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液 重合に使用される溶媒は、通常のものを使用できるが、そのうち、ケトン類、ア ルコール類が好ましい。この重合において、重合開始剤、分子量調整剤、キレー ト化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

[0050]

本発明において、(c)成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

[0051]

- (d) 光触媒;
- (d) 光触媒としては、好ましくは光触媒能を有する半導体の粉体および/またはゾルが挙げられる。

[0052]

[0053]

本発明においては、(d)成分の光触媒能により、微弱な光によっても短時間で塗膜表面が親水性化され、その結果、他の塗膜性能を実質的に損なうことなく、塗膜の耐汚染性を著しく改善できることが明らかとなった。しかも、本発明の組成物から得られる塗膜中では、通常、(d)成分が上記(a)成分などと結合を有しており、塗膜の親水性、耐汚染性が長期にわたり持続される。

[0054]

また、上記半導体は、粉体および/またはゾルの態様で使用されることが望ましい。詳細には、粉体、水に分散した水系ゾル、イソプロピルアルコールなどの

極性溶媒やトルエンなどの非極性溶媒に分散した溶媒系ゾルの3種類のうちのいずれかの態様をとることが望ましい。溶媒系ゾルの場合、半導体の分散性によっては、さらに水や溶媒で希釈して用いてもよい。これらの存在形態における半導体の平均粒子径は、光触媒能の観点では小さいほど好ましい。この場合、半導体の平均粒子径が0.3 μ m以上であると、半導体の光隠ぺい作用により、塗膜が不透明になりやすい。また、0.3 μ m未満であると、塗膜が透明となる傾向にある。従って、半導体の平均粒子径は、組成物の用途に応じて適宜選択することができる。

#### [0055]

(d)成分が水系ゾルあるいは溶媒系ゾルである場合の固形分濃度は、50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは、40重量%以下である。

# [0056]

本発明に用いられる(d)成分としては、後記組成物の調製方法にあるように、好ましくは、(d)′pHが3~9の水分散体を用いることが望ましい。このように、(d)′pHが3~9である光触媒水分散体を用いることにより、得られる組成物の製造時や塗工時の機械などに対する腐食性が少なく、環境問題等の少ない組成物が得られるため好ましい。

# [0057]

(d) 成分を組成物中に配合する方法としては、上記(a)~(c) 成分と後記(e)~(j) 成分などからなる組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、この組成物の調製時に添加して、(d) 成分の存在下で、(a)~(c) などを加水分解・縮合させることもできる。(d) 成分を組成物の調製時に添加すると、(d) 成分中の半導体化合物を(a) 成分などと共縮合させることができ、得られる塗膜の塗膜耐久性が特に改善される。また、(d) 成分が水系分散体である場合は、組成物の調製時に添加するのが好ましく、さらに、後述する(h) 成分の配合により、系内の粘性が上昇する場合にも、(d) 成分を組成物の調製時に添加する方が好ましい。さらに、本発明の組成物が着色成分を含有するエナメルとして用いられる場合は、(d) 成分を組成物に添加したのち、調色を行ってもよく、また、(d) 成分と着色成分とを同時に組成物に添加してもよい。

特に、後記するように、(d)′pHが3~9である光触媒水分散体および(e)20℃における表面張力が260μN/cmを超える有機溶剤が20重量%以下である有機溶剤の存在下で、(a)~(c)成分を加水分解・縮合させるとよい。これにより、(d)光触媒が(a)成分と共縮合し、得られた組成物がiープロピルアルコール、iーブチルアルコールなどの疎水性の比較的高いアルコールに対しても容易に分散することができ、得られる組成物の基材に対する濡れ性が良好となり、得られる塗膜の成膜性に優れる。また、保存安定性にも優れる組成物が得られる。

[0058]

本発明において、(d)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用するこ る。

(d)成分の使用量は、(a)成分および(b)成分の完全加水分解縮合物を 100重量部とした場合、固形分換算で、通常、1~500重量部、好ましくは 、5~400重量部である。1重量部未満では、光触媒反応による防汚効果が不 足する場合があり、一方、500重量部を超えると、得られるコーティング組成 物の成膜性が低下する場合がある。

[0059]

# (e)有機溶剂;

(e-1) 成分: (e-1) 成分は、20  $^{\circ}$  における表面張力が $260 \mu N/c$  m以下である有機溶剤である。このような (e-1) 有機溶剤は、表面張力が小さい結果、得られる組成物は基材に対して濡れ性が良好であり、いわゆる「ハジキ現象」が生起し難く、また得られる塗膜の成膜性に優れる。

(e-1)表面張力が260μN/cm以下(20℃)の有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルなどが挙げられる。

これらの(e-1)有機溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

[0060]

- (e-2)成分:本発明の組成物には、上記(e-1)有機溶剤以外に、20 ℃における表面張力が260μN/cmを超える有機溶剤を、全有機溶剤中の2 0重量%以下の量で使用することもできる。20重量%を超えて使用すると、有 機溶剤全体の表面張力が高くなり過ぎる場合があり、得られる組成物が基材に対 してハジキを生じるものとなる可能性がある。
- (e-2)20℃における表面張力が260µN/cmを超える有機溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

すなわち、本発明の(e) 有機溶剤としては、2種以上の有機溶剤を併用する場合には、有機溶剤の平均の表面張力が270μN/cm以下であればよい。換言すれば、本発明の組成物においては、上記加水分解・縮合時、組成物の保存時およびコーティング時に添加される全有機溶剤のうち、20℃における表面張力が260μN/cmを超える有機溶剤の割合が20重量%以下であることが好ましい。

[0061]

以上の(e)有機溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

また、(e) 有機溶剤の使用量は、後記するように、本発明の組成物の固形分 濃度により、適宜、増減することができる。

[0062]

本発明の組成物には、さらに必要に応じて、後述する(f)~(j)成分を用いることができる。

[0063]

(壬)炭分; =

本発明の組成物には、(f)成分として、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナを配合してもよい。

(f)成分は、本発明のコーティング組成物に添加することにより、光触媒活性(親水化能)を大幅に低下させることなく、酸化チタンなどの光触媒の含量を

低減させることができる。また、有機物分解能を有する光触媒の含有量を低減させることで、基材・塗膜の耐久性を向上させることができる。

ここで、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナとは、例えば、水または有機 溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が1μm以下、好ましくは0.5 μm以下、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。

このようなコロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル;触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。また、コロイド状アルミナとしては、例えば、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200;川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。以上の(f)コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

本発明の組成物中の(f)成分としては、コロイド状シリカが特に好ましい。

[0064]

本発明の組成物における(f)成分の使用量は、(a)成分および(b)成分の完全加水分解縮合物の合計量を100重量部としたとき、固形分換算で、通常、5~500重量部、好ましくは、10~400重量部、さらに好ましくは、20~200重量部である。この場合、(f)成分の使用量が5重量部未満では、親水化能が十分に発揮されず、塗膜表面の親水化速度が遅くなり、耐汚染性の発現が遅れる場合がある。一方、500重量部を超えると、得られるコーティング剤の成膜性が劣り、割れや剥離を生ずる場合がある。

[0065]

#### (g)成分;

- (g)成分は、(a)成分~(c)成分などの加水分解・縮合反応を促進する 触媒である。
- (g)成分を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン 樹脂の分子量が大きくなり、強度、塗膜耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

# [0066]

このような(g)成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、 アミン化合物、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有機 金属化合物および/またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」 という)が好ましい。

上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸である。

また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。

また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

# [0067]

また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、mーフェニレンジアミン、pーフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3ーアミノプロピル・トリメトキシシラン、3ーアミノプロピル・トリストキシシラン、3ー(2ーアミノエチル)ーアミノプロピル・トリストキシシラン、3ー(2ーアミノエチル)ーアミノプロピル・トリエトキシシラン、3ー(2ーアミノエチル)ーアミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3ーアニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3ーアミノプロピル・トリメトキシシランである。3ー(2ーアミノエチル)ーアミノプロピル・トリメトキシシランである。

# [0068]

また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(4)で表される 化合物(以下「有機金属化合物(4)」という)、同一のスズ原子に結合した炭 素数1~10のアルキル基を1~2個有する4価スズの有機金属化合物(以下「 有機スズ化合物」という)、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを 挙げることができる。

[0069]

 $\dot{M}$  (OR<sup>5</sup>) r (R<sup>6</sup> COCHCOR<sup>7</sup>) s · · · (4)

〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 $R^5$  および $R^6$  は、同一または異なって、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基を示し、n-ペンチル基、n-ペンチル、n-ペンチル、n-ペンチル、n-ペル

(r+s)=(Mの原子価)である。]

[0070]

有機金属化合物(4)の具体例としては、

(ハ) テトラーnーブトキシジルコニウム、トリーnーブトキシ・エチルアセトアセテトジルコニウム、ジーnーブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、nーブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物;

[0071]

- (ロ) テトラーiープロポキシチタニウム、ジーiープロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート) チタニウム、ジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセテート) チタニウム、ジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセトン) チタニウムなどの有機チタン化合物;
- (ハ) トリーiープロポキシアルミニウム、ジーiープロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジーiープロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、iープロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、iー

プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物;

などを挙げることができる。

# [0072]

これらの有機金属化合物(4)およびその部分加水分解物のうち、トリーnーブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジーiープロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

# [0073]

また、有機スズ化合物の具体例としては、

- ( $C_4 H_9$ )  $_2 Sn (OCOC_{11}H_{23})$   $_2$  .
- $(C_4 H_9)_2 Sn (OCOCH = CHCOOCH_3)_2$ ,
- $(C_4 H_9)_2 Sn (OCOCH=CHCOOC_4 H_9)_2$ .
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOC_8 H_{17})_2$ .
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOC_{11}H_{23})_2$ .
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ ,
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH=CHCOOC_4 H_9)_2$ .
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH = CHCOOC_8 H_{17})_2$ ,
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH = CHCOOC_{16}H_{33})_2$ ,
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH=CHCOOC_{17}H_{35})_2$ ,
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH = CHCOOC_{18}H_{37})_2$ ,
- $(C_8 H_{17})_2 Sn (OCOCH = CHCOOC_{20}H_{41})_2$

```
[0074]
(C_4 H_9)_2 SnococH_3
(C_4 H_9)_2 SnOCOCH_3,
(C_4 H_9) Sn (OCOC_{11}H_{23})_3,
(C_4 H_9) Sn (OCONa)_3
などのカルボン酸型有機スズ化合物;
      [0075]
(C_4 H_9)_2 Sn (SCH_2 COOC_8 H_{17})_2.
(C_4 H_9) _2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_8 H_{17}) _2 .
(C_8 H_{17})_2 Sn (SCH_2 COOC_8 H_{17})_2,
(C_8 H_{17}) _2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_8 H_{17}) _2 ,
(C_8 H_{17}) _2 Sn (SCH_2 COOC_{12}H_{25}) _2 ,
(C<sub>8</sub> H_{17}) <sub>2</sub> Sn (SCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOC<sub>12</sub>H_{25}) <sub>2</sub>,
(C_4 H_9) Sn (SCOCH=CHCOOC_8 H_{17})_3,
(C_8 H_{17}) Sn (SCOCH=CHCOOC_8 H_{17})_3.
      [0076]
(C_4 H_9)_2 Sn (SCH_2 COOC_8 H_{17})
(C_4 H_9)_2 Sn (SCH_2 COOC_8 H_{17})
などのメルカプチド型有機スズ化合物:
      [0077]
(C_4 H_9)_2 Sn = S, (C_8 H_{17})_2 Sn = S,
```

 $(C_A H_Q)_2 S n = S$ 

などのスルフィド型有機スズ化合物;

[0078]

 $(C_4 H_9) SnCl_3$ ,  $(C_4 H_9)_2 SnCl_2$ ,

 $(C_8 H_{17})_2 SnCl_2$ .

 $(C_4 H_9)_2 Sn-C1$ 

S

 $(C_4 H_9)_2 Sn-C1$ 

などのクロライド型有機スズ化合物;

 $(C_4 H_9)_2 SnO$ 、 $(C_8 H_{17})_2 SnO$ などの有機スズオキサイドや、これらの有機スズオキサイドとシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物;などを挙げることができる。

[0079]

(g)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜 鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

[0080]

- (g)成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する ・段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方 の段階で配合してもよい。
  - (g)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、上記(a)成分および (b) 成分中に含まれる $OR^2$  1 モルに対して、通常、10 モル以下、好ましく は、0.001~5 モル、さらに好ましくは、0.001~2 モルであり、有機

金属化合物等の場合、上記(a)成分および(b)成分中に含まれる $OR^2$  1モルに対して、通常、10モル以下、好ましくは、0.001~7モル、さらに好ましくは、0.001~5モルである。この場合、(g)成分の使用量が10モルを超えると、組成物の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

[0081]

- (h)成分:
- (h)成分は、下記一般式(5)

 $R^6 COCH_2 COR^7 \cdots (5)$ 

[式中、 $R^6$  および $R^7$  は、有機金属化合物(4)における上記各一般式のそれぞれ $R^6$  および $R^7$  と同義である〕で表される $\beta$  – ジケトン類および $\beta$  – ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

このような(h)成分は、特に、上記(g)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

[0082]

- (h) 成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、
- (h) 成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記(a) 成分~(c) 成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

[0083]

エチレンジアミン、2,2ービピリジン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。

(h) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0084]

(h)成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、(h)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

[0085]

- (j)成分;
- (j)成分は、光触媒能を有さない、無機化合物の粉体および/またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。ただし、(j)成分として、上記(f)成分であるコロイド状シリカやコロイド状アルミナは除く。
- (j) 成分がゾルもしくはコロイド状の場合には、その平均粒径は、通常、0.01~100μm程度である。

[0086]

(j) 成分をなす化合物の具体例としては、AlGaAs、Al (OH)  $_3$ 、Sb2 O5、Si3 N4、Sn-In2 O3、Sb-In2 O3、MgF、CeF3、CeO2、3Al2 O3・2SiO2、BeO、SiC、AlN、Fe、Co、Co-FeOx、CrO2、Fe4 N、BaTiO3、BaO-Al2 O3-SiO2、Ba7ェライト、SmCO5、YCO5、CeCO5、PrCO5、Sm2 CO17 Nd2 Fe14B Al4 O3、 $\alpha$ -Si、SiN4、CoO、Sb-SnO2、Sb2 O5、MnO2、MnB、Co3 O4、Co3 B、LiTaO3、MgO、MgAl2 O4、BeAl2 O4、ZrSiO4、ZnSb、PbTe、GeSi、FeSi2、CrSi2、CoSi2、MnSi1·73、Mg2 Si、 $\beta$ -B、BaC、BP、TiB2、ZrB2、HfB2、Ru2

これら(j)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる

# [0087]

(j)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒や、トルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。

# [0088]

(j)成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

# [0089]

(j)成分を組成物中に配合する方法としては、組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、組成物の調製時に添加して、(j)成分を、上記(a)成分~(c)成分あるいは上記縮合物などと共加水分解・縮合させてもよい。

# [0090]

(j)成分の使用量は、上記(a)成分をその完全加水分解縮合物に換算して 100重量部とした場合、固形分で、通常、0~500重量部、好ましくは、0 .1~400重量部である。

#### [0091]

# 他の添加剤;

また、本発明の組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化などのために、別途 充填材を添加・分散させることもできる。

このような充填材としては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以

#### 特2000-112290

外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、金属あるいは合金、なら びにこれらの金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などを挙げるこ とができる。

[0092]

上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、 フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタ ン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム 、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、 窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バ リウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲 母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑 - シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、ピグメン トグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青 、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸 化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄 、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カド ミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、 塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白 、鉛、亜鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン 黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウ ィスカー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。 充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

----{0.09.3}

さらに、本発明の組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メ チル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤;ポリオキシエチレンアルキル エーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン 脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリ

#### 特2000-112290

リン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤;<sup>○</sup>メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤;炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホンー3,3′ージスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、Nーニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。

#### [0094]

また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤(商品名。以下同様)としては、例えば、ビーエムケミー(BM-CHEMIE)社のBM1000、BM1100;エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777;共栄社化学(株)製のフローレンシリーズ;住友スリーエム(株)のFCシリーズ;東邦化学(株)のフルオナールTFシリーズなどを挙げることができ、シリコーン系のレベリング剤としては、例えば、ビックケミー社のBYKシリーズ;シュメグマン(Sshmegmann)社のSshmegoシリーズ;エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業(株)のカーフィノール;花王(株)のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

#### 

このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。

レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01~5重量%、さらに好ましくは0.02~3重量%である。



レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と 塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

#### [0097]

本発明の組成物を調製するに際しては、(g)成分と(h)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、(g)成分と(h)成分とを使用する場合は、好ましくは、(a)~(j)成分のうち(h)成分を除いた混合物を得たのち、これに(h)成分を添加する方法が採用される。

[0098]

#### 組成物の製造方法

本発明の組成物の製造方法としては、(d)' $pHが3\sim9$ である光触媒の水分散体、および(e)20℃における表面張力が $260\mu$ N/cmを超える有機溶剤が20重量%以下である有機溶剤の存在下で、(a)成分、(b)成分および(c)成分から選ばれる少なくとも1種、好ましくは(a)成分~(c)成分全てを加水分解・縮合させることが好ましい。

(d)成分として、pHが3~9である光触媒の水分散体を用いることにより、得られる組成物の製造時や塗工時の機械などに対する腐食性が低減される。

また、(e) 有機溶剤として、20℃における表面張力が260μN/cmを超える有機溶剤の割合が20重量%以下である有機溶剤を用いることにより、有機溶剤全体の表面張力が270μN/cm以下となり、その結果、得られる組成物の基材に対する濡れ性が良好化し、基材上での成膜性が良好化する。

さらに、本発明の組成物の製造方法としては、上記(d) が成分の存在下で、まず、(a) 成分を加水分解・縮合させることが特に好ましい。この操作により、(d) 光触媒がオルガノシラン(1) と共縮合されることになり、その結果、

(b)成分、本来、光触媒水分散体との相溶性の悪い(c)成分、さらには(e-1)成分と相溶性が良くなり、(d)成分、(e-1)成分存在下で(a)成分~(c)成分の加水分解・縮合が可能となる。その結果、表面張力の大きな有機溶剤、例えば、比較的疎水性の高いアルコール(i-プロピルアルコール、i



ーブチルアルコールなど)への分散性が良好となり、得られる組成物の保存安定性が良好となり、また下塗り用塗膜、基材上でのハジキが無くなり、成膜性が良好となる。

[0099]

本発明の組成物の調製方法の具体例としては、(d)成分に(a)成分の全量または一部を添加し、(d)成分中の水を利用して(a)成分の加水分解・縮合反応を行い、次いで(b)~(c)成分、(e)成分、場合により残りの(a)成分を加えて混合し、さらに縮合反応を行う方法が挙げられる。

また、(d)成分存在下で(a)成分の全量または一部の加水分解・縮合反応を行い、次いで残りの(a)成分、(b)~(c)成分、(e)成分を逐次的に添加し混合して縮合反応を行う方法も挙げられる。

[0100]

本発明の組成物の全固形分濃度は、通常、3~50重量%、好ましくは、5~40重量%である。組成物の全固形分濃度が45重量%を超えると、保存安定性が低下する場合がある。また、本発明の組成物は塗装される際、通常、使用目的に応じてさらに適宜調整される。

[0101]

#### 下塗り用コーティング組成物

以上、本発明の組成物は、防汚性、塗膜耐久性、透明性に優れ、光触媒機能を有する塗膜が得られるが、光触媒による基材の劣化を防止し、さらに長期耐久密着性にも優れたコーティング基材を得るために、基材上に、下記組成物(i)を下塗りすることが望ましい。

[0102]

組成物(i);上記(a)成分および/または上記(b)成分、ならびに上記(c)成分を含有する下塗り用コーティング組成物(以下「下塗り用コーティング組成物(i)」または「組成物(i)」ともいう)。なお、組成物(i)は、上記(f)成分を含有しても良い。

[0103]

組成物(i)においては、水および/または有機溶媒の存在下で、(a)成分

~(c)成分を共縮合させることが好ましい。この場合、水の使用量は、オルガ ノシラン(1)および(b)成分の合計1モルに対して、通常、0.3モル以上 、好ましくは、0.4~2モル程度である。

ここで、組成物(i)は、通常、水および/または有機溶剤に溶解・分散された形で提供される。当該有機溶剤としては、各成分を均一に混合できるものであれば、特に制限はなく、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、nープロピルアルコール、iープロピルアルコール、nーブチルアルコール、secーブチルアルコール、tーブチルアルコール、nーへキシルアルコール、nーオクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、アセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。

#### [0104]

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる

組成物(i)には、それぞれ、さらに必要に応じて、上記(g)~(j)成分を配合することができる。さらに、下塗り用の組成物(i)には、耐候性、耐久密着性を向上させる目的で、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを配合してもよい。紫外線吸収剤としては、 $ZnO_2$ 、 $TiO_2$ (光触媒機能を示さないもの)、 $CeO_2$  などの無機系半導体;サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系などの有機系紫外線吸収剤が挙

げられる。また、紫外線安定剤としては、ピペリジン系紫外線安定剤などが挙げ られる。

なお、本発明に用いられる下塗り用の組成物(i)には、他の樹脂をブレンドしてもよい。他の樹脂としては、アクリルーウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどが挙げられる。

上記下塗り用の組成物(i)の全固形分濃度は、通常、50重量%以下、好ましくは、40重量%以下であり、基材の種類、塗装方法、塗装膜厚などに応じて 適宜調整される。

[0105]

#### 硬化体

本発明の組成物を用いて得られる硬化体の構成としては、例えば

- ①基材/本発明の組成物
- ②基材/下塗り用組成物(i)/本発明の組成物
- ③基材/プライマー/本発明の組成物
- ④基材/プライマー/下塗り用組成物(i)/本発明の組成物 などからなる。

[0106]

本発明の組成物を基材に塗布する際には、いずれの組成物の場合も、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター、(マイクロ)グラビアコーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などが挙げられる。

[0107]

本発明の組成物の場合、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さり、05~20μm 程度、2回塗りでは厚さり、1~40μm程度の塗膜を形成することができる。 その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1 ~60分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。

[0108]



なお、あらかじめ下塗りを施す場合には、上記組成物(i)を用いることが好ましく、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~20μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~40μm程度の塗膜を形成させることができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1~60分程度加熱して乾燥することにより、各種の基材に塗膜を形成することができる。

なお、下塗りと上塗りの総計膜厚は、乾燥膜厚で、通常、 $0.1 \sim 80 \mu m$ 、好ましくは、 $0.2 \sim 60 \mu m$ 程度である。

[0109]

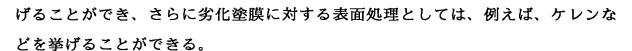
#### 基材

本発明の組成物を適用しうる基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属;セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系材料;フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂(アクリロニトリルーブタジエンースチレン樹脂)などのプラスチック成型品;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミドなどのプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラスなどを挙げることができる。また、本発明の組成物は、劣化塗膜の再塗装にも有用である。

[0110]

これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。

金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理などを挙



#### [0111]

本発明の組成物による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があれば、下塗り用コーティング組成物以外に、プライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性(表面荒さ、含浸性、アルカリ性など)により塗膜の隠ぺい性が異なるため、プライマーを用いる場合がある。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。

それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラスなどの場合は、用 途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。

#### [0112]

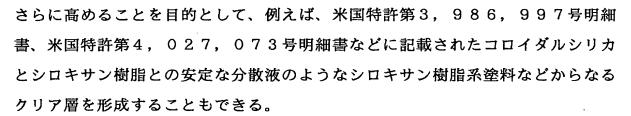
プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また顔料などの着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まないクリヤーでもよい。

#### [0113]

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

#### [0114]

また、本発明の組成物から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢を



[0115]

本発明のコーティング組成物によれば、上記基材のほか、外装材・道路資材、 内装材、繊維などにコーティングすることによって、高硬度で、耐候性、塗膜耐 久性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐汚染性に優れた塗膜を形成することがで きる。

[0116]

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例になんら制約されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、重量基準である。また、実施例および比較例における各種の測定は、下記の方法により行なった。

[0117]

(1) Mw

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により 測定した。 試料:テトラヒドロフランを溶媒として使用し、オルガノシランの 加水分解縮合物1gまたはシリル基含有重合体0.1gを、それぞれ、100c cのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン:米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用 した。

装置:米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル 1 5 0 - C A L C / G P C )

カラム:昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度:40℃

流速:1cc/分

[0118]

#### (2) 保存安定性

効果促進剤を添加しない組成物を、ポリエチレン製ビン内に常温で3ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視により判定した。ゲル化していないものについては東京計器(株)製のBM型粘度計により粘度測定を行い、変化率が20%以下のものを 〇(変化無し)とした。

#### (3) 硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

#### (4) 耐アルカリ性

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

#### . [0119]

#### (5) 耐有機薬品性

塗膜上にイソプロピルアルコールを2 c c 滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。

#### (6) 耐湿性

試験片を、温度50℃、湿度95%の環境下に、連続1,000時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を目視により観察した。

#### (7) 耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで2,000時間 照射試験を実施して、塗膜の外観(割れ、はがれなど)を目視により観察した。

#### [0120]

#### (8)耐水性

試験片を、水道水中に常温で60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により 観察した。

#### (9) 耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック/灯油=1/2 (重量比)の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

#### 〇:汚染なし

Δ:少し汚染されている

×:汚染が著しい

[0121]

#### (10)透明性

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚1μmになるように塗布したのち、可 視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

◎;透過率が80%を超える。

〇;透過率が60~80%

△:透過率が60%未満

(11) 親水性

塗膜に、1.0mw/cm<sup>2</sup> のブラックライト蛍光灯で72時間照射したのち、水の接触角(単位:度)を測定した。

(12) 密着性

JIS K5400による碁盤目テスト(ます目100個)により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

[0122]

参考例1 [(c)成分の合成]

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート55部、2-エチルヘキシルアクリレート5部、シクロヘキシルメタクリレート5部、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部、グリシジルメタクリレート20部、4-(メタ)アクリロイルオキシー2,2,6,6-テトラメチルピペリジン5部、i-ブチルアルコール75部、メチルエチルケトン50部およびメタノール25部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル3部をキシレン8部に溶解した溶液を30分間かけて滴下したのち、80℃で5時間反応させて、固形分濃度40%、Mwが12、000の重合体溶液(以下「(c-A)」という)を得た。

[0123]

参考例2 [(c)成分の合成]

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート55部、2-エ

チルヘキシルアクリレート 5 部、シクロヘキシルメタクリレート 5 部、 r ー メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 0 部、 2 ーヒドロキシエチルメタクリレート 2 0 部、 4 ー (メタ) アクリロイルオキシー 2, 2, 6, 6 ーテトラメチルピペリジン 5 部、 i ーブチルアルコール 7 5 部、メチルエチルケトン 5 0 部およびメタノール 2 5 部を加えて混合したのち、攪拌しながら 8 0 ℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル 3 部をキシレン 8 部に溶解した溶液を 3 0 分間かけて滴下したのち、 8 0 ℃で 5 時間反応させて、 固形分濃度 4 0 %、 M wが 1 3, 0 0 0 の重合体溶液(以下「(c-B)」という)を得た。

[0124]

#### 参考例3 [(c)成分の合成]

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート30部、nーブチルアクリレート10部、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部、グリシジルメタクリレート20部、4ー(メタ)アクリロイルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジン10部、2ー(2′ーヒドロキシー5′ーメタクリロキシエチルフェニル)ー2Hーベンゾトリアゾール20部、iーブチルアルコール75部、メチルエチルケトン50部およびメタノール25部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下したのち、80℃で5時間反応させた。その後、メチルエチルケトン83部を加え、固形分濃度30%、Mwが10,000の重合体溶液(以下「(cーC)」という)を得た。

[0125]

#### 実施例1

撹拌機、環流冷却器を備えた反応器に、(d)成分として固形分濃度24.5%、pH3、平均粒径50nmのアナターゼ型の水分散酸化チタン151部、(a)成分としてメチルトリメトキシシラン19部を加え混合し、30℃で1時間撹拌した。その後、(a)成分としてメチルトリメトキシシラン2部、(b)成分として未端アルコキシシリル基/ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)基含有オリゴマー(Mw=10,000)16部、(e-1)成分として20℃

#### 特2000-112290

における表面張力が $217\mu$ N/cmのi-プロピルアルコール4部を加え混合し、30℃で1時間撹拌した。その後、さらに(a)成分としてメチルトリメトキシシラン22部、(c)成分として(c-A)40部、(e-1)i-プロピルアルコール36部を加え混合し、30℃で1時間撹拌した。その後、(g)成分としてジーi-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム2部をi-プロピルアルコール10部に溶解したものを加えて混合し、撹拌下、60℃で4時間、共縮合反応させた。

次いで、(h)成分としてアセチルアセトン2部を加えて1時間撹拌したのち、室温に冷却した。その後、(e-1)i-プロピルアルコール600部を加え、固形分濃度約10%の組成物 I-1を得た。調製した組成分を、表1に示す。

[0126]

#### 実施例2~6

各組成分を表1に記載した以外は、実施例1と同様とした。その他の添加成分として、(f)成分:メタノール分散コロイド状シリカ(固形分濃度10%)を添加する場合は、室温に冷却、希釈溶剤添加後に行なった。

調製した組成分を、表1に示す。

なお、表 1 において使用された有機溶剤のうち、エチレングリコールモノブチルエーテルの表面張力(20 °C)は、 $274 \mu$  N/c m、ジエチレングリコールモノエチルエーテルの表面張力(20 °C)は、 $318 \mu$  N/c mである。

## [0127]

### 【表1】

実施例	1	2	3	4	- 5	6
組成物名称	I-1	1-2	I-3	I-4	I <b>-</b> 5	I-6
混合成分(部) 室温撹拌時①						
(a) 成分   メチルトリメトキシシラン   (a) はひ	19	19	19	13	13	18
(d)成分 水分散酸化チタン(固形分濃度 2 4 . 5 %)	151	151	151	105	105	147
室温撹拌時②						
(a)成分   メチルトリメトキシシラン	2	2	2	15	15	22
(b) 成分 末端アルコキシシリル基含有3官能オリゴマー		16				
(Mw=1,000) 末端アルコキシシリル基/ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)基含有2官能オリゴマー	16		10	19	19	16
(Mw=10, 000) (e) 成分			4	26	26	15
i ープロピルアルコール	4	4	4	26	26	15
室温撹拌時③ (a成分) メチルトリメトキシシラン ジメチルジメトキシシラン	22	22	22 10	24	24	.20
(c)成分 c-A c-B	40	40	40	48	48	20
c - C (e)成分 i - プロピルアルコール	36	36	32	40	40	32
縮合反応時 (g)成分		2	2	3	3	3
ジーiープロポキシ・エチルアセトアセテート アルミニウム	2	"	2	J	J	٥
(e − 1)成分 i −プロピルアルコール	10	10	10	13	13	15
後添加成分 (h)成分			0			,
アセチルアセトン (e-1) 成分	<u>2</u>		2	EFA	600	2
i - プロピルアルコール (e - 2)成分 エチレングリコールモノブチルエーテル	600	550	600	550 50	600	600
ジエチレングリコールモノエチルエーテル		50			i	
その他の添加剤 コロイド状シリカ(メタノール分散体, 10%品)					200	

[0128]

調製例1 (下塗り用コーティング組成物の調製)

撹拌機、環流冷却器を備えた反応器に、(a)成分としてメチルトリメトキシシラン71部、ジメトルジメトキシシラン24部、(c)成分として固形分40%の(c-A)125部、(g)成分としてジーiープロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム3部、iープロピルアルコール34部およびメチルエチルケトン15部を加えて混合し、撹拌下50℃に昇温した。

さらに、水17部を30分間でインクレし、60℃で4時間反応させた。

次いで、(h)成分としてアセチルアセトン4部を加えて1時間撹拌したのち、室温に冷却した。次いで、撹拌下、メチルエチルケトン190部、酢酸ブチル75部、エチレングリコールモノブチルエーテル20部およびiープロピルアルコール95部を添加し、下塗り用組成物i-1を得た。調製した各組成分を表2に示す。

[0129]

調製例2~6(下塗り用コーティング組成物の調製)

各組成分を表2記載とした以外は、調製例1と同様とした。また、その他の添加剤としてi-プロピルアルコール分散コロイド状シリカ(固形分濃度15%)、あるいはi-ブチルアルコール分散CeO2(固形分濃度15%)を添加する場合は、室温に冷却、希釈溶剤

添加後に行なった。調製した各組成分を表2に示す。

[0130]

## 【表2】

調製例	1	2	3	4	5	6
組成物名称	i - 1	i – 2	i – 3	i — 4	i — 5	i — 6
混合成分(部) (a)成分						4.
メチルトリメトキシシラン ジメチルジメトキシシラン (b)成分	71 24	71 24	71 24	51	41 16	41 16
末端アルコキシシリル基含有オリ   ゴマー(Mw=3, 000)   (c)成分				25		
(c-A) 固形分 4 0 % (c-B) 固形分 4 0 % (c-C) 固形分 3 0 %	125	125	167	125	175	175
(反応時添加) 水 メチルイソブチルケトン	17	17	17 54	10	10	10
メチルエチルケトン イソプロピルアルコール	15 <b>34</b>	15 34		37 37	13 31	13 31
(反応終了冷却後添加) メチルイソブチルケトン メチルエチルケトン 酢酸プチル エチレングリコールモノブチルエ ーテル イソプロピルアルコール	190 75 20 95	190 75 20 95	100 200 34	80 200 20 82	190 75 20 95	190 95 95
(g)成分 ジーiープロポキシ・エチルアセ トアセテートアルミニウム	3	3	5	3	3	3
<u>後添加成分(部)</u> (h)成分 アセチルアセトン	4	4	6	4	4	4
その他の添加成分 (f)成分 i-プロピルアルコール分散コロ イギ状シリカ(固形分濃度15%)	; - ; <u>-</u>	200		<i>-</i>	200	
(j)成分 i −ブチルアルコール分散 CeO₂ (固形分濃度 1 5 %)						200

[0131]

実施例7~12

石英ガラス上に、本発明のコーティング組成物100部にジブチルスズジアセテートとシリケートオリゴマーからなる反応物のiープロピルアルコール溶液(固形分15%)を3部添加、良く撹拌したものを、乾燥塗膜0.2μmとなるように塗布、乾燥し硬化体とした。得られた硬化体に対して各種評価を行った。結果を表3に示す。

[0132]

【表3】

11	-	I <b>-</b>		-	-	.
実施例   7	8	9	<b> </b> 10	11	12	
1	-	I		-	-	۱ ا
本発明組成物  I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	1
	-	I		-	-	-
保存安定性   O	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1
鉛筆硬度   4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	
耐アルカリ性 良好	良好	良好	良好	良好	良好	1
耐有機薬品性 良好	良好	良好	良好	良好	良好	1
耐湿性  良好	良好	良好	良好	良好	良好	İ
耐候性  良好	良好	良好	良好	良好	良好	
耐水性  良好	良好	良好	良好	良好	良好	
耐汚染性   ◎	⊚	⊚.	⊚	©	©	1
透明性   O	1 0	1 0	0	1 0	1 0	1
親水性(度)  4	3	2	3	2	3	1
. <del> </del>	!	J = = = .	<u> </u>	. J — <u>—                                 </u>	· l	_1

[0133]

実施例13~46

表4~6に記載した各基材に、必要に応じ下塗り用コーティング組成物 (i-1~i-6)100部にジオクチルスズジマレエートエステルのi-プロピルア

### 特2000-112290

ルコール溶液(固形分15%)10部を添加、良く撹拌したものを乾燥膜厚2μmとなるように塗布、乾燥したのち、本発明の上塗り用コーティング組成物100部にジブチルスズジアセテートとシリケートオリゴマーからなる反応物のiープロピルアルコール溶液(固形分15%)を3部添加、良く撹拌したものを乾燥塗膜0.2μmとなるように塗布、乾燥し、硬化体とした。得られた硬化体に対して、密着性および耐候性の評価を行った。結果を表4~6に併せて示す。なお、下塗り用コーティング組成物を2種用いている実施例は、組成物を混合せず、基板上に複層からなる下塗り層を設け、全体の膜厚を規定した。

[0134]

# 【表4】

-				
実   基材	下塗り用組成物	本発明の	密着性	耐候性
施		光触媒含有	1	1
例		組成物		
1-11				
13  PETフィル	i-3	I-1	100	異常なし
14 ム(膜厚50	i-3	I-2	100	異常なし
15   $\mu$ m)	i-3	I-3	100	異常なし
16   変性アクリル	i-3	I-4	100	異常なし
17  樹脂で表面処	i-3	I-5	100	異常なし
18   理すみ	i-3	I-6	100	異常なし
19	i-6	I-1	100	異常なし
20	i-6	I-2	100	異常なし
21	i-6	I-3	100	異常なし
22	i-6	I-4	100	異常なし
23	i-6	I-5	100	異常なし
24	i-6	I-6	100	異常なし
25	i-6	I-7	100	異常なし
-			1 1	
26 PMMA板	i-1	I-1	100	異常なし
27  (2mm厚)	i-2	I-1	100	異常なし
28	i-3	I-1	100	異常なし
29	1-4	1-1	100	異常なし
.   30	i-5	I-1	100	異常なし
31	i-6	I-1	100	異常なし
-				

[0135]

【表	5	]
----	---	---

(200)			
-			
実	下塗り用組成物	本発明の	
施  基材	1	光触媒含有	密着性 耐候性
例		組成物	
-			
32  アクリル	i-5	I-1	100   異常なし
33  フィルム	i-5	I-6	100   異常なし
34   (50 µ m厚)	i-6	I-1	100  異常なし
35	i-6	I-6	100  異常なし
-			
36  РС板	i-3	I-1	100   異常なし
37  (2mm厚)	i-3	I-2	100   異常なし
38	i-6	I-3	100   異常なし
39	i-6	I-4	100  異常なし
40	i-6	I-5	100  異常なし
-			
41  ABS板	i-1	I-1	100  異常なし
-		<b></b>	
42 無機窯業系基	エポキシ樹脂	I-1	100  異常なし
材 (12mm)	$(0.5 \mu m)$	I	1 1
1 1	/i-1	I	1 1
-   i		I	1
43 発泡コンクリ	エボキシ樹脂	· · =1-6	100   異常なし
- \ (ALC)	$(0.5 \mu m)$	١	1
1 1	/I-1	1	1 1
1-1			

[0136]

【表 6】						
-				I		
実		下塗り用組成物	本発明の		l !	
施	基材	L	光触媒含有	密着性	耐候性	
例		1	組成物	l		
- -					l <del></del> . !	
44	タイル	i-1	I-6	100	異常なし	
1-1-		I		l –––		
45	ガラス	i-5	I-1	100	異常なし	
- -		1	I. <del></del>			
46	木材	ポリエステルエ	I-1	100	異常なし	
Ĺ		マルジョン	l			
		$(0.5 \mu m)$	!	l	l l	
1 1		/ i-5	<u> </u>		1 1	
- -		I				
	[0137]					

【発明の効果】

本発明の組成物は、光触媒の分散性や組成物の保存安定性が良好であり、耐久性、密着性に優れた、光触媒機能を有する塗膜が得られる。



【要約】

【課題】 光触媒の分散性や組成物の保存安定性が良好であり、得られる塗膜が耐久性、密着性に優れ、光触媒機能を有する、コーティング組成物を提供すること。

【解決手段】 (a)  $(R^1)_n$  Si  $(OR^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$  は2個存在するときは同一または異なり、炭素数  $1\sim 8$  の 1 価の有機基を示し、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数  $1\sim 5$  のアルキル基または炭素数  $1\sim 6$  のアシル基を示し、n は  $0\sim 2$  の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物から選ばれた少なくとも 1 種、(b) Si O結合を有し、重量平均分子量が 3 0  $0\sim 1$  0 0 , 0 0 0 のオルガノシロキサンオリゴマー、(c) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体、(d) 光触媒、ならびに (e-1) 20  $\mathbb C$  における表面張力が 2 6 0  $\mu$  N /  $\mathbb C$  m以下である有機溶剤、を含有するコーティング組成物。

【選択図】 なし



#### 出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

1997年12月10日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名

ジェイエスアール株式会社